

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 22 861.9

Anmeldetag: 11. Mai 2001

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen

Priorität: 23.08.2000 DE 100 41 465.6

IPC: C 01 B, C 09 C, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Juli 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

Eber

Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen und die Verwendung solcher Kieselsäuren.

5

Mattierungsmittel für Lacke auf Basis von wachsimprägnierten Kieselsäuren sind bekannt und z. B. in DE 10 06 100, DE 15 92 865 und EP 0 922 691 beschrieben. Hier wird eine Wachsemulsion, ggf. unter Vermittlung eines Dispergators, mit einer Kieselsäuresuspension umgesetzt. Die so erhaltene imprägnierte oder belegte Kieselsäure muss anschließend aufwendig getrocknet werden und enthält zudem oft noch den Dispergator. Weiterhin ist die Anbindung des Wachses an die Kieselsäure für viele Anwendungen nicht ausreichend.

10

Ein anderes Verfahren zur Kieselsäurebeschichtung mit Wachsen ist in EP 0 442 325 beschrieben. Hier wird die Kieselsäure zunächst mit einem Polyol getränkt, dass die Anbindung des hydrophoben Wachses an die hydrophile Kieselsäure erleichtert. Lacke, die imprägnierte Kieselsäure gemäß EP 0 442 325 enthalten, weisen eine unerwünschte hohe Viskosität auf. In Vergleichsbeispielen der EP 0 442 325 wird gezeigt, dass nicht oder nur mit Wachs ohne Polyolzusatz beschichtete Kieselsäuren die Viskosität eines Lackes stark herabsetzen. Dies liegt vermutlich an der zu hydrophilen Oberfläche der Kieselsäurepartikel im Vergleich zum hydrophoben Lack. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, muss daher ein Polyol zugesetzt werden. Dies ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt.

15

20

Bei der Verarbeitung von Kieselgelen oder Kieselolen ist ein thermisches Verfahren gemäß DE 10 06 100 bekannt. Hier werden zunächst Kieselsäurehydrogele hergestellt, getrocknet und in einem weiteren Schritt aktiviert. Das getrocknete Gel wird durch Erhitzen bei ca. 468 – 538 °C aktiviert und mit einem geschmolzenen, mikrokristallinen Wachs bei 371 °C umgesetzt, wobei 15 – 30 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Hydrosol eingesetzt werden. Die sehr feinteiligen Hydrosolpartikel weisen eine netzartige Gelstruktur mit einem sehr grossen Wasseranteil auf und sind daher nur mit den beschriebenen hohen Temperaturen bzw. hohen Wachsanteilen zufriedenstellend zu belegen. Die hohe thermische Belastung verbietet den Einsatz vieler Wachse (Farbveränderung), ausserdem ist für eine rasche Abkühlung des so mit Wachs belegten

25

30

Kieselgels unterhalb die Zersetzungstemperatur des Wachses zu sorgen.

Die Belegung von Kieselsäuren ist in DE 10 06 100 nicht beschrieben.

- 5 Kieselsäuren und Kieselgele weisen aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsprozesse unterschiedliche Strukturen auf. Kieselsäuren werden durch basische Fällung hergestellt und weisen eine offene Struktur der Partikel auf. Aus diesen offenporigen Partikeln kann Wasser leicht entfernt werden. Kieselgele werden dagegen durch saure Fällung gewonnen und besitzen eine eher geschlossene Struktur, aus der Wasser nur schwer entfernt werden kann.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäuren mit Wachsen bereitzustellen, das einfach zu handhaben ist und bei geringem Einsatz von Wachs eine gute Sedimentationsstabilität und Dispergierbarkeit der Kieselsäuren, z. B. in Lacken, ermöglicht.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Belegung von Kieselsäure mit Wachs, wobei die Belegung der Kieselsäure bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt wird.

20 Die Belegung der Kieselsäure wird bevorzugt gleichzeitig mit einer Vermahlung, z. B. in einer Prallmühle durchgeführt. Es ist in jedem Fall zweckmässig, die Komponenten Wachs und Kieselsäure vor dem Belegungsschritt in einer geeigneten Mischapparatur (z. B. einem Eirich-Mischer) zu vermischen.

25 Die Schmelz- und Zersetzungsbereiche der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Wachse liegen zwischen 40 und 250 °C, bevorzugt 60 und 200 °C, ganz besonders bevorzugt 70 und 130 °C. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei diesen Temperaturen ausgeübt. Es ist möglich, mit entsprechend vorgeheizter Luft oder geheizten Inertgasen zu
30 arbeiten.

Geeignete Kieselsäure sind die in den Beispielen beschriebenen Fällungskieselsäuren. Es eignen sich jedoch auch entsprechende Aerosile. Im erfindungsgemäßen Verfahren können zur Belegung Polyethylen (PE)-Wachse, Fischer-Tropsch-Wachse oder Wachse auf Silicon-Basis eingesetzt werden. Die Belegung von Kieselsäure mit 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% Wachs, bezogen auf die Kieselsäure, hat sich in der Praxis bewährt.

Die erfindungsgemäß belegten Kieselsäuren können als Mattierungsmittel für Lacke wie Alkydharzlacke oder sonstige Einbrennlacke verwendet werden.

Allgemeine Verfahrensbeschreibung

In einem Mischaggregat (z.B. Eirich-Mischer) werden Fällungskieselsäure und ein Coatumgsmittel (Wachs) im Verhältnis 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% innig miteinander gemischt. Diese Mischung wird in einer Sichtertermühle (z.B. 50 ZPS oder ähnliche) oder Strahlmühle vermahlen und gesichtet. Während der Mahlung wird der Mahlraum durch das Eindüsen von beheizter Luft (60 – 160 °C) so aufgeheizt, daß am Mühlenausgang die Luft noch eine Temperatur von 40 – 140 °C aufweist. Das Produkt wird über einen Filter oder Zyklonabscheider abgeschieden. Das mit dem Coatumgsmittel belegte Produkt zeigt einen Kohlenstoffgehalt von 2 bis 18 Gew.-%, bevorzugt 3-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3-6 Gew.-%. Über eine nachgeschaltete Sichtung kann die Kornfraktion eingestellt werden.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Daten der verwendeten Kieselsäure und des verwendeten Coatumgsmittels

Tabelle 1

Kieselsäure		Coatumgsmittel	
BET [m ² /g]	200	Mikropulver [µm]	8,5
DBP [g/100g]	230	Schmelzpunkt (DSC) [°C]	110-118
d10	4,66	Schmelzviskosität bei 120 °C [mm ² /s]	135-240
d50	9,11	Molare Masse (GPC) [g/mol]	ca. 3500
d90	23,10	Dichte bei 23°C [g/cm ³]	0,940-0,955

Die Fällungskieselsäure aus Tabelle 1 wird mit 6 Gew.-% PE-Wachs (Tabelle 1) vermischt. Das Gemisch wird unter Variation der Prozeßparameter, wie Sichter--, Mühlendrehzahl oder Mahlluft, in einer Zirkoplex-Sichtermühle 50 ZPS, Fa. Alpine, bei 120 °C Austrittstemperatur der Mahlluft (gemessen am Mühlenausgang) vermahlen. Die Versuchsparemeter, die physikalisch-chemischen Daten und die lacktechnischen Ergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack erhalten werden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

Sichterdrehzahl	[min ⁻¹]	10500
Mühlendrehzahl	[min ⁻¹]	9500
d ₁₀	[µm]	2,82
d ₅₀	[µm]	5,24
d ₉₀	[µm]	8,91
C-Gehalt	[%]	3,3
Grindometerwert	[µm]	30
Glanz 60°		19,7
Glanz 60 rel. z. Std.		1,7
Sedimentation		2-

10

Beispiel 2 - Variation der Kieselsäure und der Coatingtemperatur

Eine Fällungskieselsäure, z.B. Sipernat 50, wird mit einem PE-Wachs, z.B. AF 30 (FA. BASF), im Verhältnis 6 Teile Wachs und 94 Teile Kieselsäure innig vermischt. Dieses Gemisch wird in eine Prallsichtermühle (ZPS 50) dosiert. Die Prallsichtermühle wird während der Vermahlung mit vorgeheizter Mahlluft betrieben. Die Austrittstemperatur der Mahlluft aus der Mühle wird variiert. Die Mahleinstellungen (Drehzahl Sicherterrad und Mühle) sind für die Coating der Kieselsäure mit Wachs nicht entscheidend, werden aber so gewählt, dass das Produkt eine Verteilung aufweist, die für die gewünschte Mattierungseffizienz geeignet ist.

20 Kenngrößen der eingesetzten Kieselsäure

BET-Oberfläche [m ² /g]	450	
Mittl. Teilchengröße [µm]	27	(Messgerät: Coulter LS 230)
Stampfdichte [g/l]	180	(nicht gesiebt)
Trocknungsverlust [%]	6,0	(2 h bei 105 °C)

Glühverlust [%]	5,0	(2 h bei 1000 °C)
pH-Wert	6,0	(5%ig in Wasser)
DBP-Absorption [g/100g]	335,0	

5 **Tabelle 3**

Austrittstemperatur	[°C]	120	100	80
Wachsname		AF 30	AF 30	AF 30
d10 *	[µm]	4,48	4,63	4,67
d50 *	[µm]	8,44	8,88	8,54
d90 *	[µm]	13,96	14,63	14,05
C-Gehalt	[%]	5,48	5,94	5,67
Grindometerwert	[µm]	25	30	27
Glanz 60° rel. z. Std.**	[%]	-5,5	1,7	0,8
Sedimentation ***		2	2	5
Wachsablösung		Keine	Keine	-

* Messgerät: Coulter LS 230

** Standard: Acematt HK 460, Fa. Degussa AG

10 **Beispiel 3 – Variation des Wachses bzw. der Erweichungstemperatur des Wachses**

Die Versuchsdurchführung erfolgt wie in Beispiel 2 beschrieben. Es werden Wachse mit einem niedrigeren Erweichungspunkt als das in Beispiel 2 verwendete eingesetzt.

Tabelle 4

Wachs	Hersteller	Erweichungspkt. [°C]
AF 30	Fa. BASF	105 – 112
SL 555	Fa. Daniel Products	82 – 86
Aquabead 916	Fa. Micropowders	64 – 67

Tabelle 5

Wachsname		AF 30	SL 555	Aquabead 916
Austrittstemperatur	[°C]	120	120	120
d10 *	[µm]	4,48	4,57	4,58
d50 *	[µm]	8,44	8,88	8,98
d90 *	[µm]	13,96	14,84	15,29
C-Gehalt	[%]	5,48	5,31	4,97
Grindometerwert	[µm]	25	28	29
Glanz 60° rel. z. Std.**	[%]	-5,5	-4,9	-5,5
Sedimentation ***		2	2	2
Wachsablösung		keine	keine	keine

Tabelle 6

Wachsname		AF 30	SL 555	Aquabead 916
Austrittstemperatur	[°C]	100	100	100
d10 *	[µm]	4,57	4,46	4,13
d50 *	[µm]	8,88	8,77	7,76
d90 *	[µm]	14,63	13,31	11,83
C-Gehalt	[%]	5,94	5,69	4,97
Grindometerwert	[µm]	30	29	31
Glanz 60° rel. z. Std.**	[%]	1,7	0,5	-0,1
Sedimentation ***		2	2	2
Wachsablösung		keine	keine	keine

5 Tabelle 7

Wachsname		AF 30	SL 555	Aquabead 916
Austrittstemperatur	[°C]	80	80	80
d10 *	[µm]	4,67	4,18	4,15
d50 *	[µm]	8,54	8,17	7,79
d90 *	[µm]	14,05	12,56	11,75
C-Gehalt	[%]	5,67	5,79	4,76
Grindometerwert	[µm]	27	27	31
Glanz 60° rel. z. Std.**	[%]	0,8	1,1	-1,2
Sedimentation		5	2	2
Wachsablösung		-	keine	keine

* Messgerät: Coulter LS 230

** Standard: Acematt HK 460, Fa. Degussa AG

Analysemethoden:**Sedimentation**

Ca. 40 g mattierter Lack wird in Glasflaschen gefüllt, die Glasflaschen werden verschraubt. Die Proben werden 10 d bei 50 ± 2 °C in einem Trockenschrank gelagert.

- 5 Zur Beurteilung werden die Glasflaschen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um die Beschaffenheit des Bodensatzes zu prüfen, werden die Glasflaschen auf den Kopf gestellt und das Abfließen der Mattierungsmittelhaltigen Phase beobachtet.

Anschließend werden die Glasflaschen 2 mal mit der Hand geschüttelt. Ist visuell kein Bodensatz zu erkennen, wird mit der Nadel am Boden der Flasche gekratzt. Mit dieser

- 10 Behandlung werden auch noch hauchdünne, unerwünschte Ablagerungen festgestellt.

Die Beschaffenheit des Bodensatzes wird folgendermaßen benotet:

Note	Beurteilung
1	keine Trennung von Lack und Mattierungsmittel
2	lockerer Bodensatz (Das Sediment läuft völlig vom Boden ab und läßt sich durch ein- bis zweimaliges Umschwenken dispergieren.)
3	weicher Bodensatz (Das Sediment läuft nicht vollständig vom Boden ab, kann aber durch mehrfaches Schütteln noch dispergiert werden.)
4	weicher Bodensatz, schwer aufrührbar (Das Sediment ist noch weich, aber bereits so stark agglomeriert, daß es durch Schütteln nicht mehr ausreichend dispergiert werden kann.)
5	fester Bodensatz.

15 Wachsablösung

1 g Mattierungsmittel und 35 g Ethoxypropylacetat werden in eine 50 ml Weithalsverschraubflasche eingewogen. Der Deckel wird verschlossen und die Flasche von Hand geschüttelt. Die Flasche wird über Nacht bei 50 °C getempert.

Löst sich das Wachs unter diesen Bedingungen vom Mattierungsmittel, so schwimmt es auf dem

- 20 Lösungsmittel, das Mattierungsmittel setzt sich am Boden ab.

Erfolgt keine Wachsablösung, so gibt es nur ein Sediment von Mattierungsmittel am Boden.

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäße Belegung über dem Schmelzbereich des Wachses durchgeführt werden muss. Die Bezeichnungen „Schmelzbereich“ und „Erweichungspunkt“ sind hier synonym zu verstehen. *u*.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Belegung von Kieselsäure mit Wachs,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Belegung der Kieselsäure bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass gleichzeitig mit der Belegung eine Vermahlung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Belegung bei einer Temperatur von 40 bis 200 °C durchgeführt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass 2 bis 15 Gew.-% Wachs, bezogen auf die Kieselsäure, eingesetzt werden.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Belegung Polyethylenwachs, Fischer-Tropsch-Wachs oder Wachse auf Silicon-Basis eingesetzt werden.
- 25 6. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit Wachs belegten Kieselsäure als Mattierungsmittel in Lacken.

6

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Belegung bzw. Imprägnierung von Kieselsäure mit Wachs, wobei die Kieselsäure mit Wachs bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzbereichs
5 und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Wachses an Luft durchgeführt wird.

Verwendung der mit Wachs belegten Kieselsäure als Mattierungsmittel. (i